

## Derwent International Patent Family File

Copyright (c) 2003 Derwent Information. All rights reserved.

FUNCTIONALISED LOW-MOL. WT. POLYMERS PRODN. FROM POLYOLEFIN SCRAP - BY DEGRADING WITH OXYGEN IN EXTRUDER, THEN STIRRING WITH OXYGEN@ AND OPT. WAX, TO HIGH SPECIFIED ACID NUMBER, FOR ADHESIVE FOR HIGH QUALITY

Patent Assignee: LEUNA-WERKE GMBH (VELW)

Inventor: GEBAUER M; LINDEN R; PATZELT J; PFITZNER R

Priority Application(No Type Date): 94 DE-4413093 A 19940415

No. of Countries: 1

No. of Patents: 1

## PATENT FAMILY

Patent Number: DE 4413093 A1 19951019

Application Number: 94 DE-4413093 A 19940415

Language:

Page(s): 5

Main IPC: C08L-023/00

Week: 199547 B

Abstract: DE 4413093 A

The prodn. of functionalised low-mol. wt. polymers (I) from scrap plastics comprises:

(a) the degradation of high mol. wt. plastics of the same grade and type based on olefin homo- or co-polymers (II) in an extruder at 300-410 deg. C in presence of oxygen (or oxygen-contg. gas) to a mol. wt. of down to 2 kg/molé, followed by

(b) stirring with 0-60 wt.% of a viscosity-reducing waxy hydrocarbon (III) in a downstream reactor at 140-200 deg. C in the presence of oxygen, to give (I) with an acid no. of more than 0.5 mg. KOH/g.

USE - Used as adhesives and in bitumen etc.

ADVANTAGE - Provides an economical process for the prodn. of high-quality, functionalised low-mol. wt. polymers with acid numbers above 0.5 from scrap plastics.

Title Terms: FUNCTION; LOW; MOLECULAR; WEIGHT; POLYMER; PRODUCE; POLYOLEFIN; SCRAP;

DEGRADE; OXYGEN; EXTRUDE; STIR; OXYGEN@; OPTION; WAX; HIGH; SPECIFIED; ACID;  
NUMBER; ADHESIVE; HIGH; QUALITY

Derwent Accession Number: 1995-359439

Related Accession Number:

Derwent Class: A17; A35

IPC (main):C08L-023/00; (additional): C08F-008/06; C08F-008/50; C08J-011/16

Dwg.0/0

END OF DOCUMENT



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①② **Offenlegungsschrift**  
①⑩ **DE 44 13 093 A 1**

②① Aktenzeichen: P 44 13 093.7  
②② Anmeldetag: 15. 4. 94  
④③ Offenlegungstag: 19. 10. 95

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 L 23/00**  
C 08 J 11/16  
C 08 F 8/50  
C 08 F 8/06  
// C 08 L 23/12, 23/30,  
B 29 B 17/00, B 09 B  
3/00

DE 44 13 093 A 1

⑦① Anmelder:  
Leuna-Werke GmbH, 06237 Leuna, DE

⑦② Erfinder:  
Patzelt, Joachim, 06126 Halle, DE; Pfitzner,  
Rolf-Peter, 06124 Halle, DE; Gebauer, Manfred, Dr.,  
06124 Halle, DE; Linden, Rudolf, 06130 Halle, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von funktionalisierten, niedermolekularen Polymeren aus Altkunststoffen

⑤⑦ Aufzufinden war ein wirtschaftlicher Weg, um qualitätsge-  
rechte, funktionalisierte, niedermolekulare Polymere aus  
sorten- und artenreinen Altkunststoffen oder deren Gemi-  
schen herzustellen, wobei Endprodukte mit Säurezahlen >  
0,5 mg KOH/g Produkt erhalten werden.

Die hochmolekularen Altkunststoffe aus Olefinhomo- oder  
-mischpolymerisaten werden in einem Extruder auf die  
thermooxidative Behandlungstemperatur von 300 bis 410°C  
gebracht und in Anwesenheit von Sauerstoff oder sauer-  
stoffhaltigen Gasen auf Molekulargewichte bis zu 2 kg/Mol  
abgebaut und die erhaltenen Produkte in Anwesenheit von 0  
bis 60 Masse-% eines viskositätsmindernden wachsartigen  
Kohlenwasserstoffes in einem nachgeschalteten Reaktor in  
Gegenwart von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen  
bei 140 bis 200°C unter Rühren zu niedermolekularen  
Produkten mit Säurezahlen > 0,5 mg KOH/g Produkt  
behandelt.

Aufarbeitung von polyolefinischen Altkunststoffen.

DE 44 13 093 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von funktionalisierten, niedermolekularen Polymeren aus Altkunststoffen oder deren Gemischen in Schmelze. Die Finalprodukte werden durch ein spezielles, thermooxidatives Abbauprodukt hergestellt, wobei es gelingt, Altkunststoffe — Polyolefinfraktionen aus der Dichtentrennung des Hausmülls einbezogen — wieder zu verwerten.

Es ist bekannt, daß Polyolefine mittels Sauerstoff oder sauerstoffhaltiger Gase bei weitgehender Beibehaltung des hochmolekularen Charakters auf einem Extruder in Schmelze funktionalisiert werden können. So wird die Abbaubarkeit im UV-Licht von Polyethylen und Polypropylen verbessert, wenn sie auf einer Strangpresse bei Temperaturen von 150 bis 300°C, vorzugsweise von 180 bis 230°C, mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen bei Verweilzeiten von 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise 2 bis 20 Minuten, in Anwesenheit von Katalysatoren behandelt werden (DE 23 20 114).

Haftvermittelndes Polyethylen erhält man durch Erhitzen der Polymerschmelze auf Oxidationstemperatur und Einführen von Sauerstoff in einen Aufbereitungsextruder (DE 25 24 252). Bringt man Polymere wie Polyethylen und Polypropylen in einer Ein- und Mehrwellenschneckenpresse unter einem Druck von 1 bis 150 bar und einer Temperatur von 100 bis 300°C mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen unter intensiver Durchmischung maximal 20 Minuten in Kontakt, so entstehen hydroperoxidhaltige Polymere (DE 27 58 785).

Weiterhin ist bekannt, daß die Behandlung von hochmolekularen Polypropylen mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen bei Temperaturen bis 538°C in einem Extruder zu Polymeren mit reduziertem Molekulargewicht, enger Molekulargewichtsverteilung und verbesserter Verarbeitbarkeit führt (US 3 563 972, US 3 551 943, US 3 608 001, US 3 013 003, US 3 940 379, DE 24 54 650).

Bekannt sind auch Verfahren zur Molekulargewichtsreduzierung von Copolymeren des Ethylens mit C<sub>3</sub>- bis C<sub>28</sub>-Olefinen, Polybutenen, Polyisobutylenen, hydrierten Copolymeren von Styren und Isopren, gering ungesättigte Butyl- und Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuken, hydrierten Copolymeren von Styren und Butadien und Mischungen davon mittels Sauerstoff oder Luft auf einem Extruder oder einer Mastifiziermaschine teilweise in Anwesenheit von Beschleunigern wie organischen Peroxiden oder Metallsalzverbindungen, bei Temperaturen von 95 bis 260°C (EP 360 440, US 4 372 863, EP 180 444).

Ebenfalls bekannt sind Abbauprodukte in Schmelze, bei denen durch Extrusion in Anwesenheit von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen aus Kunststoffabfällen, wie Leichtfraktionen aus dem Autoschreddergut, sauberen Produktionsabfällen und verunreinigten Recyclaten, wachsartige Produkte hergestellt werden.

So ergibt der Abbau von Kunststoffabfällen mit reaktiven Gasen wie Sauerstoff und/oder Wasserdampf und/oder Wasserstoff bei Temperaturen von 300°C in Anwesenheit von Metalloxiden flüssige bis wachsartige Produkte, die als Einsatzstoffe für die Vergasung zu Synthesegas oder Brenngas dienen (DE 40 17 089, DE 40 29 880).

Nachteilig bei diesen thermooxidativen Extruder-Abbauprodukten ist, daß keine funktionalisierten, niedermolekularen Produkte hergestellt werden können, die Säurezahlen > 0,5 mg KOH/g Produkt aufweisen.

Schließlich sind Verfahren zum thermooxidativen Abbau von polyolefinischen Kunststoffen bekannt, die zu niedermolekularen Produkten mit Säurezahlen von > 0,5 mg KOH/g Produkt führen. Dabei gilt es folgendes Problem zu lösen:

Die technische Durchführung des thermooxidativen Abbaus von hochmolekularen Polymeren in der reinen Polymerschmelze ist nicht möglich. Auf Grund der hohen Zähigkeit von hochmolekularen Polymerschmelzen werden die Verteilung und die Diffusion des oxidierenden gasförmigen Mediums in der Schmelze stark behindert. Desweiteren ist unter diesen Bedingungen die Abführung der beim thermooxidativen Abbau entstehenden Reaktionswärme nur schwer zu gewährleisten. Dies führt zu uneinheitlichen und stark vernetzten Produkten. Es sind eine Reihe von Maßnahmen zur Vermeidung dieser unerwünschten Effekte bekannt, die alle darauf abzielen, die sehr hohe Zähigkeit der Kunststoffschmelze zu umgehen bzw. abzusenken.

So läßt sich die gewünschte, niedrige Viskosität des Reaktionsmediums durch Dispergieren des Kunststoffes in Wasser oder Lösen in organischen Lösungsmitteln einstellen (DE 20 35 706, DE 29 44 375, DE 14 20 242, DE 12 99 423, DE 12 10 562, DE 11 78 602, DE 24 55 882, US 3 110 708).

Nachteilig bei diesen Verfahren ist, daß die zur Verbesserung der Diffusion des Oxidationsmittels eingesetzten viskositätsmindernden Lösungs- und Dispersionsmittel unter teilweise sehr hohem Aufwand wieder aus den Finalprodukten entfernt werden müssen.

Es ist ferner bekannt, die Viskosität von Polymerschmelze durch Abmischen mit einer niedermolekularen Komponente, z. B. Paraffinen, Polyolefinwachsen, Fischer-Tropsch-Wachsen und Petroleumwachsen auf die für den thermooxidativen Abbau erforderliche Schmelzerheologie einzustellen (DD 1 25 131, DD 1 09 002, US 4 624 993, WO 92/11331). Diese viskositätsmindernden Medien müssen nicht aus den Finalprodukten entfernt werden, da sie mit zum Endprodukt oxidieren.

Bekannt ist auch, daß durch Vorabbau in einem Extruder, einer Extruder-Thermorohr-Kombination oder einem Kessel die polyolefinischen Kunststoffe unter inerten Bedingungen, teilweise in Anwesenheit von Stickstoff, anorganischen und organischen Peroxiden auf Viskositäten von 100 000 mm<sup>2</sup>/s bzw. < 100 000 mm<sup>2</sup>/s eingestellt und anschließend thermooxidativ in einem Rührkessel zu Produkten mit Säurezahlen > 0,5 mg KOH/g Produkt weiter behandelt werden (DD 1 28 875, DD 1 33 441, SU 717 068, DE 12 47 656, US 3 519 588, DE 12 27 654, US 3 160 621, DE 11 97 230).

Nachteilig bei diesen thermisch inerten Verfahren ist, daß unwirtschaftlich lange Reaktionszeiten zur Funktionalisierung notwendig sind.

Der im Anspruch 1 angegebenen Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, auf wirtschaftliche Weise qualitäts-gerechte, funktionalisierte, niedermolekulare Polymere aus sorten- und artenreinen Altkunststoffen oder deren Gemischen herzustellen, wobei die Endprodukte Säurezahlen von > 0,5 mg KOH/g Produkt aufweisen sollen.

Für die Herstellung der funktionalisierten, niedermolekularen Polymere werden sortenreine, artenreine oder gemischte Altkunststoffe verwendet. Unter sortenreinen, polyolefinischen Altkunststoffen werden dabei Produktionsabfälle, Minderqualitäten und Recyclate der gleichen Polyolefinart mit engem Kennwertbereich (Schmelzindex) verstanden.

Artenreine, polyolefinische Altkunststoffe sind Gemische von verschiedenen Sorten einer Polyolefinart mit daraus resultierendem weiten Kennwertbereich (Schmelzindex), wobei diese wiederum Produktionsabfälle, Minderqualitäten aus der Produktion oder Recyclate sein können.

Vermischte, polyolefinische Altkunststoffe sind Gemische von mehreren Polyolefinarten und Polyolefinsorten, wobei es unerheblich ist, ob sie bewußt gemischt wurden oder zwangsläufig anfallen. So bezieht sich das erfindungsgemäße Verfahren in seiner ersten vorteilhaften Ausgestaltung gemäß Anspruch 2 auch auf die Verwertung der Polyolefinfraktion aus der Dichtentrennung des Hausmülls.

Altkunststoffe können weiterhin naturfarben oder gefärbt sein und Zusatzstoffe wie Mineralien, Thermoplasten und Elastomere enthalten und zwar in Mengen, die im Extruder nicht maschinenschädigend wirken. Eine Abtrennung der störenden Stoffe vor dem Einsatz ist möglich. Geeignete Polyolefinarten sind Polyethylen niederer, mittlerer und hoher Dichte sowie lineares Polyethylen niederer Dichte, Polypropylen, Polybuten, Poly-4-methylpenten, Butylkautschuk, Ethylen-Propylen-Co- und Terpolymere sowie Butadien-Copolymere.

Als viskositätsmindernde wachartige Kohlenwasserstoffe werden mit Vorteil Polyolefinwachse, wie Polyethylenwachse und Polypropylenwachse, sowie Copolymerwachse, Paraffinwachse, mikrokristalline Wachse, Fischer-Tropschparaffine, Montanwachse sowie auch pflanzliche und tierische Wachse eingesetzt.

Das Verfahren läßt sich in bekannten Ein- oder Mehrwellenschneckenpressen in Kombination mit einem speziellen Abbau-Reaktor, wie er in der Patentschrift DD 1 25 131 beschrieben ist, durchführen. Die Schneckenwellenmaschine ist vorzugsweise ein Doppelschneckenextruder, der eine Einzugszone, eine Aufschmelzzone, eine Reaktionszone, eine Entgasungszone und eine Ausstoßzone aufweist. Die Zuführung des Sauerstoffes oder des sauerstoffhaltigen Gases in den Extruder kann zusammen mit dem Altkunststoff über den Aufgabetrichter erfolgen, vorzugsweise dosiert man ihn jedoch der Polymerschmelze am Anfang der Reaktionszone zu.

Der Abbau-Rührreaktor verfügt über eine intensive Führung einen Begasungsring zur Dosierung des Sauerstoffes oder des sauerstoffhaltigen Gases, eine Mantelheizung sowie eine Wassereinspeisdüse zur direkten Wasserkühlung.

In das Verfahren kann ein Reinigungsschritt integriert werden. Durch Schmelzefiltration nach Extrusion und/oder Zentrifugieren der Ausgangs- und/oder Finalproduktschmelze und/oder Extrahieren der Ausgangsprodukte können störende Additive und Fremdstoffe, Druckfarben und Fremdgerüche entfernt werden.

Wie aus den folgenden Beispielen hervorgeht, läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber dem Stand der Technik wirtschaftlich bei kürzerer Reaktionszeit bis zur Ziel-Säurezahl führen.

Überraschend dabei war weiter, daß auch auf Basis von artenreinen polyolefinischen Altkunststoffen ein gleiches Kennwertniveau wie auf Basis von sortenreinen Altkunststoffen erreicht wird. Der Nachteil bei der üblichen werkstofflichen Nutzung von artenreinen Altkunststoffen, d. h. bei der direkten Wiederverwertung zu Gütern für Gewerbe und den Konsumbereich, der in der Varianz der Kennwerte und der daraus folgenden geringen Verarbeitungsbreite liegt, wird überwunden.

Darüber hinaus überraschend war das Abbauverhal-

ten der hochkristallinen, isotaktischen Polypropylen-Altkunststoffe (vorteilhafte Ausgestaltung gemäß Anspruch 5). Hier gelingt es, durch definiertes Einstellen der Säurezahl von 0,5 mg KOH/g Produkt ausgehend bis auf 40 mg KOH/g Produkt, die Struktur der Finalprodukte von weitgehend kristallin bis weitgehend amorph zu variieren. Das Schmelzeverhalten der amorphen, funktionalisierten, niedermolekularen Polypropylene entspricht dem von ataktischen Polypropylenen.

Der thermooxidative Abbau von Polyethylen niederer und hoher Dichte sowie von linearem Polyethylen niederer Dichte dagegen führt zu Produkten, die ihren teilkristallinen Charakter von Wachsen auch bei höheren Säurezahlen bewahren, brüchig und nicht klebend sind.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte amorphe niedermolekulare Polypropylen zeigt auf Grund der Funktionalität stark klebenden Charakter.

Die thermooxidativ gewonnenen, niedermolekularen, funktionalisierten Polyolefine finden ganz nach Qualität des eingesetzten Altkunststoffes unterschiedliche Anwendung. Wird von sauberen, naturfarbenen, fremdstoff- und additivfreien, sorten- und artenreinen Altkunststoffen ausgegangen, so erhält man Finalprodukte, die in Kennwerten, Farbe und Anwendung mit Abbauprodukten auf Basis von Neuwaren vergleichbar sind.

Bei Einsatz von farblich beeinflussten, fremdstoff- und additivhaltigen Altkunststoffen entstehen niedermolekulare Produkte, die auf Grund ihres Eigenschaftsbildes speziellen Anwendungen, wie z. B. Bitumen unterschiedlicher Einsatzgebiete, zugeführt werden können.

Zur Charakterisierung der Erfindung wurden die Bestimmung der Säurezahl nach DIN 53 402, des Schmelzindex nach DIN 53 735, der Penetrometerhärte nach DIN 55 1579, der Schmelzeviskosität mittels Ubbelohde-Viskosimeter nach DIN 51 1562 sowie des Molekulargewichtes durch gelpermeationschromatographische Messung (Methodenbeschreibung in "Plaste und Kautschuk", 28. Jahrgang, Heft 6/1981) und der Schmelzenthalpie mittels Differential Scanning Calorimetrie nach DIN 53 765 E herangezogen.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Polypropylen-Recyclat mit einem Schmelzindex von 1,4 g/10 min und einem Molgewicht von 53,4 kg/mol wird aus einem mit Stickstoff begasten Dosierbehälter über einen Aufgabetrichter, der ebenfalls mit Stickstoff gespült wird, in einen Doppelschneckenextruder eingegeben, aufgeschmolzen und bei 350 bis 360°C thermomechanisch bei einer Verweilzeit von 130 Sekunden auf ein Molekulargewicht von 11,5 kg/mol abgebaut.

3 kg des Extruder-Abbauproduktes werden in einem Rührkessel mit einem Volumen von 7,5 l in Schmelze bei Temperaturen zwischen 170 und 173°C mit Sauerstoff behandelt, der über einen Begasungsring zugeführt wird. Die Wärmeabfuhr erfolgt über Eindosieren von Wasser in die Schmelze. Der Reaktor verfügt über ein Abgassystem mit Flüssigabscheider.

Nach 260 Minuten wird eine Säurezahl von 10 mg KOH/g Produkt erreicht.

##### Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei die Stickstoffspü-

lung des Dosierbehälters und des Aufgabetrichters des Doppelschneckenextruders weggelassen wird.

Das Extruder-Abbauprodukt hat ein Molekulargewicht von 11 kg/mol.

Die Säurezahl von 10 mg KOH/g Produkt wird nach 240 Minuten erreicht.

#### Beispiel 3

Beispiel 2 wird wiederholt, wobei am Anfang der Abbauzone bzw. am Ende der Aufschmelzzone des Doppelschneckenextruders 60 l Luft/kg Polymeres der Polymerschmelze zugesetzt werden. Das Extruder-Abbauprodukt weist ein Molekulargewicht von 3,36 kg/mol auf. Die Säurezahl von 10 mg KOH/g Produkt wird nach 180 Minuten erreicht. Das Finalprodukt hat eine Schmelzenthalpie von 46,2 J/g.

#### Beispiel 4

Beispiel 3 wird wiederholt, wobei jedoch die Reaktion bis zu einer Säurezahl von 19 mg KOH/g Produkt geführt wird. Das Finalprodukt weist eine Schmelzenthalpie von 21,2 J/g auf.

#### Beispiel 5

Beispiel 3 wird wiederholt, wobei jedoch die Reaktion bis zu einer Säurezahl von 40 mg KOH/g Produkt geführt wird. Das Finalprodukt besitzt eine Schmelzenthalpie von 10 J/g.

#### Beispiel 6

Beispiel 3 wird wiederholt, wobei jedoch die Reaktion bis zu einer Säurezahl von 0,77 mg KOH/g Produkt geführt wird. Das Finalprodukt hat eine Schmelzenthalpie von 103,9 J/g.

#### Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

Ein Polyethylen-Recyclat niederer Dichte (0,920 g/cm<sup>3</sup>) mit einem Schmelzindex von 0,14 g/10 min und einem Molekulargewicht von 21,7 kg/mol wird aus einem mit Stickstoff begasten Dosierbehälter über einen Aufgabetrichter, der ebenfalls mit Stickstoff gespült wird, in einen Doppelschneckenextruder eingezo- gen, aufgeschmolzen und bei 410°C thermomechanisch bei einer Verweilzeit von 130 Sekunden auf ein Molekulargewicht von 4,65 kg/mol abgebaut.

3 kg des Extruder-Abbauproduktes werden in dem Rührkessel des Beispiels 1 in Schmelze bei Temperaturen zwischen 175 und 180°C mit Sauerstoff behandelt. Nach 300 Minuten wird eine Säurezahl von 10 mg KOH/g Produkt erreicht.

#### Beispiel 8

Beispiel 7 wird wiederholt, wobei die Stickstoffspülung des Dosierbehälters und des Aufgabetrichters des Doppelschneckenextruders weggelassen wird und am Anfang der Abbauzone bzw. am Ende der Aufschmelzzone des Doppelschneckenextruders 60 l Luft/kg Polymeres der Polymerschmelze zugesetzt werden. Das Extruder-Abbauprodukt weist ein Molekulargewicht von 3,3 kg/mol auf. Nach 260 Minuten wird eine Säurezahl von 10 mg KOH/g Produkt erreicht. Das Finalprodukt weist eine Schmelzviskosität von 1212 mm<sup>2</sup>/s und eine,

Penetrometerhärte von 0,7 dmm auf.

#### Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

Eine artenreine Polyethylenfolienfraktion niederer Dichte, bestehend aus Folienanteilen, deren Schmelzindex zwischen 0,15 und 11 g/10 min liegen, und die einen mittleren Schmelzindex von 8 g/10 min und ein Molekulargewicht von 16,5 kg/mol hat, wird aus einem mit Stickstoff begasten Dosierbehälter über einen Aufgabetrichter, der ebenfalls mit Stickstoff gespült wird, in einen Doppelschneckenextruder eingezo- gen, aufgeschmolzen und bei 410°C thermomechanisch bei einer Verweilzeit von 130 Sekunden auf ein Molekulargewicht von 5,3 kg/mol abgebaut.

3 kg des Extruder-Abbauproduktes werden im Rührkessel des Beispiels 1 bei Temperaturen von 170 bis 175°C mit Sauerstoff behandelt. Nach 320 Minuten wird eine Säurezahl von 10 mg KOH/g Produkt erreicht.

#### Beispiel 10

Beispiel 9 wird wiederholt, wobei die Stickstoffspülung des Dosierbehälters und des Aufgabetrichters des Doppelschneckenextruders weggelassen wird und am Anfang der Abbauzone bzw. am Ende der Aufschmelzzone des Doppelschneckenextruders 60 l Luft/kg Polymeres der Polymerschmelze zugesetzt werden. Das Extruder-Abbauprodukt hat ein Molekulargewicht von 3,7 kg/mol. Nach 270 Minuten wird eine Säurezahl von 10 mg KOH/g Produkt erreicht. Das Finalprodukt weist eine Schmelzviskosität von 1933,1 mm<sup>2</sup>/s und eine Penetrometerhärte von 0,8 dmm auf.

#### Beispiel 11 (Vergleichsbeispiel)

Eine Polyolefinfraktion aus der Dichtentrennung des Hausmülls, bestehend aus etwa 90 Masse% Polyethylen und etwa 10 Masse% Polypropylen mit einem mittleren Schmelzindex von 1,63 g/10 min, einer mittleren Dichte von 0,946 g/cm<sup>3</sup> und einem Molekulargewicht von 15,2 kg/mol wird aus einem mit Stickstoff begasten Dosierbehälter über einen Aufgabetrichter, der ebenfalls mit Stickstoff gespült wird, in einen Doppelschneckenextruder eingezo- gen, aufgeschmolzen und bei 410°C thermomechanisch bei einer Verweilzeit von 130 Sekunden auf ein Molekulargewicht von 4,3 kg/mol abgebaut. 3 kg des Extruderabbauproduktes werden im Rührkessel gemäß Beispiel 1 bei Temperaturen von 165 bis 175°C mit Sauerstoff behandelt. Nach 300 Minuten wird eine Säurezahl von 10 mg KOH/g Produkt erreicht.

#### Beispiel 12

Beispiel 11 wird wiederholt, wobei die Stickstoffspülung des Dosierbehälters und des Aufgabetrichters des Doppelschneckenextruders weggelassen wird und am Anfang der Abbauzone bzw. am Ende der Aufschmelzzone des Doppelschneckenextruders 60 l Luft/kg Polymeres der Polymerschmelze zugesetzt werden. Das Extruder-Abbauprodukt hat ein Molekulargewicht von 3,8 kg/mol. Nach 240 Minuten wird eine Säurezahl von 10 mg KOH/g Produkt erreicht.

#### Beispiel 13 (Vergleichsbeispiel)

Ein Produktionsabfallgemisch, bestehend aus 50 Mas-

se% Polypropylen und 50 Masse% Ethylen-Propylen-Copolymeren (Ethengehalt: 65 Mol-%) mit einem Molekulargewicht von 19,9 kg/mol wird aus einem mit Stickstoff begasten Dosierbehälter über einen Aufgabetrichter der ebenfalls mit Stickstoff gespült wird, in einen Doppelschneckenextruder eingezogen, aufgeschmolzen und bei 300°C thermomechanisch bei einer Verweilzeit von 130 Sekunden auf ein Molekulargewicht von 5,24 kg/mol abgebaut. 3 kg des Extruder-Abbauprodukts werden in dem im Beispiel 1 beschriebenen Rührkessel in Schmelze bei Temperaturen zwischen 170 und 175°C mit Sauerstoff behandelt. Nach 155 Minuten wird eine Säurezahl von 10 mg KOH/g Produkt erreicht.

#### Beispiel 14

Beispiel 13 wird wiederholt, wobei die Stickstoffspülung des Dosierbehälters und des Aufgabetrichters des Doppelschneckenextruders weggelassen wird und am Anfang der Abbauzone des Doppelschneckenextruders 60 l Luft/kg Polymeres der Polymerschmelze zudosiert werden. Das Extruderabbauprodukt weist ein Molekulargewicht von 2,0 kg/mol auf. Nach 95 Minuten wird eine Säurezahl von 10 mg KOH/g Produkt erreicht.

#### Beispiel 15 (Vergleichsbeispiel)

Ein Polyethylen-Recyclat niedriger Dichte (0,920 g/cm<sup>3</sup>) mit einem Schmelzindex von 0,14 g/10 min und einem Molekulargewicht von 21,7 kg/mol wird aus einem Stickstoff begasten Dosierbehälter über einen Aufgabetrichter, der ebenfalls mit Stickstoff gespült wird, in einen Doppelschneckenextruder eingezogen, aufgeschmolzen und bei 410°C thermomechanisch bei einer Verweilzeit von 130 Sekunden auf ein Molekulargewicht von 4,65 kg/mol abgebaut.

1,5 kg des Extruder-Abbauproduktes und 1,5 kg Polyethylenwachs, das eine Schmelzviskosität von 210 mm<sup>2</sup>/s aufweist, werden in dem Rührkessel des Beispiels 1 in Schmelze bei Temperaturen zwischen 160 und 170°C mit Sauerstoff behandelt. Nach 240 Minuten wird eine Säurezahl von 10 mg KOH/g Produkt erreicht.

#### Beispiel 16

Beispiel 15 wird wiederholt, wobei die Stickstoffspülung des Dosierbehälters und des Aufgabetrichters des Doppelschneckenextruders weggelassen wird und am Anfang der Abbauzone des Doppelschneckenextruders 60 l Luft/kg Polymeres der Polymerschmelze zugesetzt werden. Das Extruder-Abbauprodukt weist ein Molekulargewicht von 3,3 kg/mol auf. Nach 180 Minuten wird eine Säurezahl von 10 mg KOH/g Produkt erreicht.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von funktionalisierten, niedermolekularen Polymeren aus Altkunststoffen oder deren Gemischen, dadurch gekennzeichnet, daß hochmolekulare, sorten- und artenreine Altkunststoffe oder Altkunststoffgemische aus Olefinhomo- oder -mischpolymerisaten in einem Extruder auf die thermooxidative Behandlungstemperatur im Bereich von 300 bis 410°C gebracht und in Anwesenheit von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen auf Molekulargewicht bis

zu 2 kg/mol abgebaut und die erhaltenen Produkte in Anwesenheit von 0 bis 60 Masse% eines viskositätsmindernden wachstartigen Kohlenwasserstoffes in einem nachgeschalteten Reaktor in Gegenwart von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen bei Temperaturen von 140 bis 200°C unter Rühren zu niedermolekularen Produkten mit Säurezahlen > 0,5 mg KOH/g Produkt behandelt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Altkunststoffgemisch eine Polyolefinfraktion aus der Dichtentrennung des Hausmülls ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Altkunststoff oder das Altkunststoffgemisch weitere Zusatzstoffe wie Mineralien, Thermoplasten und Elastomere enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der viskositätsmindernde, wachstartige Kohlenwasserstoff ein Paraffinwachs, ein Mikrowachs, ein Fischer-Tropsch-Paraffin, ein Montanwachs oder ein Polyolefinhomo- oder -copolymerwachs ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sorten- und artenreine Altkunststoffe aus hochkristallinen, isotaktischen Polypropylenen im Extruder auf die thermooxidative Behandlungstemperatur im Bereich von 300 bis 400°C gebracht und in Anwesenheit von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen auf Molekulargewichte bis zu 7 kg/mol abgebaut und die erhaltenen Produkte im nachgeschalteten Reaktor in Gegenwart von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen bei Temperaturen von 140 bis 200°C unter Rühren zu niedermolekularen Produkten mit Säurezahlen > 0,5 mg KOH/g Produkt und Schmelzenthalpien im Bereich von 112 bis 10 J/g behandelt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Altkunststoff ein Polypropylenrecyclat aus gebrauchten Umreifungsbändern von Paletten, Kartons etc. ist.

- Leerseite -